DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv. 004310325 WPI Acc No: 1985-137203/ 198523 XRAM Acc No: C85-059646 XRPX Acc No: N85-103164 Electrochromic compsn. - comprises aq. reaction prod. of high molecular sulphonic acid and high molecular viologen derivs. Patent Assignee: MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ ); SH NIPPON DENSHI KOGYO (NIDE-N) Number of Countries: 001 Number of Patents: 002 Patent Family: Patent No Kind Date Applicat No Kind JP 59217787 A 19841207 JP 8391895 19830525 198523 B A JP 89014959 В 19890315 JP 8391895 19830525 198914 Α Priority Applications (No Type Date): JP 8391895 A 19830525 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 59217787 A Abstract (Basic): JP 59217787 A Electrochromic material comprises aq. prod. of reaction between high molecular sulphonic acid and high-molecularised viologen derivs. with conductive powder bonded to viologen gp. on the surface. USE/ADVANTAGE - Stable, reproducible with high-speed response. 0/1 Title Terms: ELECTROCHROMIC; COMPOSITION; COMPRISE; AQUEOUS; REACT; PRODUCT ; HIGH; MOLECULAR; SULPHONIC; ACID; HIGH; MOLECULAR; VIOLOGEN; DERIVATIVE Derwent Class: A85; A89; E19; L03; P81; P85 International Patent Class (Additional): C09K-009/00; G02F-001/17; G09F-009/30 File Segment: CPI; EngPI Manual Codes (CPI/A-N): A12-E11; E07-D04; E24-B; E25-E; L03-D01D; L03-D11 Plasdoc Codes (KS): 0037 0203 3002 0231 2018 2483 2500 2555 3278 Polymer Fragment Codes (PF): \*001\* 014 04- 05- 075 231 334 466 470 50& 506 546 57& 623 627 694 \*002\* 014 04- 05- 075 231 334 466 470 50& 506 546 57& 623 627 694 Chemical Fragment Codes (M3): \*02\* F011 F014 F019 F431 F499 K0 L7 L723 M1 M116 M210 M213 M231 M232 M273 M281 M320 M413 M417 M510 M522 M530 M540 M650 M781 M903 Q318 Q346 Q454 R043 Chemical Fragment Codes (M4): \*01\* F011 F014 F019 F431 F499 K0 L7 L723 M1 M116 M210 M213 M231 M232 M273 M281 M320 M413 M417 M510 M522 M530 M540 M650 M781 M903 Q346 Q454

R043 W003 W030 W311 Derwent Registry Numbers: 1531-U

## 19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

## ⑩ 公開特許公報 (A)

昭59-217787

⑤Int. Cl.³C 09 K 9/00// G 09 F 9/30

識別記号

庁内整理番号 6755—4H 6615—5C ③公開 昭和59年(1984)12月7日発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

**匈エレクトロクロミツク材料** 

②特 願 昭58-91895

御出

願 昭58(1983)5月25日

⑫発 明 者 野村健次

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑫発 明 者 西岡克典

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑫発 明 者 增見達生

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内 ⑩発 明 者 出口弘子

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑫発 明 者 小野博

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

①出 願 人 社団法人日本電子工業振興協会 東京都港区芝公園 3 丁目 5 番 8

K.水银代区之五因 0 1 日 0 田 3.

号

⑪出 願 人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2

番3号

⑩代 理 人 弁理士 大岩増雄 外2名

明 翻 舂

1. 発明の名称

エレクトロクロミツク材料

2. 特許請求の範囲

(1) 高分子化スルホン酸と高分子化ビオロゲン誘 導体とを水溶液で反応させて得られるものと表面 にビオロゲン基を結合した導電性粉末とを含有す るエレクトロクロミツク材料。

8. 発明の詳細な説明

この発明は、宛圧印加による酸化湿元反応により可逆的に発消色する改良されたエレクトロクロミック材料に関する。

エレクトロクロミックデイスプレイ(以下ECD と略す)では、透明表示電極と対向電極との間に 電圧を印加することにより、透明表示電極で酸化 あるいは湿元反応がおこり着色パターンが形成され、逆電圧を印加するか透明表示電極と対向電極 との間を短絡することにより着色パターンを消色 するという機構を利用している。

このような機構で発消色するECDは、受光型

の表示素子として従来から使用されている液晶と 比べて視野角の依存性がなく鮮やかな色彩表示に より見やすいことや、メモリー機能を持つこと、 動作温度範囲が広いこと、大画面化が容易である などの多くの優れた特長を有しているために注目 されている。

図面に、従来から用いられている一般的な ECD 素子の構成図を示す。図において (1) はガラス基板、(2) は透明表示電極、(3) は発消色するエレクトロクロミツク材料圏、(4) は電解質溶液、(5) はスペーサ、(6) は対向電極である。

即ち、各々基板上に形成された透明表示配極(2)と対向電極(6)の間にスペーサ(5)を介在させ、透明表示電極(2)上にエレクトロクロミック材料層(3)を設けでBCDセルを構成し、スペーサ(5)と上記両電極間を電解質溶液(4)で満たすことによりBCD素子を作成する。BCD素子は一般的に、最初発消色材料が無色又は淡黄色であり、背景板の白色が目視され、白色又は淡黄色である。これに、透明表示電極(2)を負として対向関極(6)との間に1~

(2)

2 Vの配圧を印加するとエレクトロクロミツク材料に相当する色の表示が得られ、透明表示電極(2)と対向電極(6)間に上記と反対の電圧を印加するか、上記両電極を短絡することにより消色するものである。

従来から提案されている代表的な E C D 材料としては、低分子ビオロゲン誘導体 ( 4・4・ - ビビリジン誘導体) などの有機化合物や酸化タングステン (WO<sub>4</sub>) などの無機化合物がある。

これらのなかで低分子 ビオロゲン誘導体 などの 有機化合物は無機化合物と比較して鮮やかな色彩 表示が得られ、しかも誘導体の選択により 種々の 色採を選択できるという特長がある。

しかしながら、低分子ピオロゲン誘導体溶液を用いたBCDでは繰返し表示寿命が短いことやメモリー寿命が不十分であること、および応答速度が不十分であることなどのために実用化のレベルに達していないのが現状である。

このような低分子ピオロゲン誘導体を用いた ECDにおける問題点を解決する方法として、電

(3)

合する一方法としてシランカップリング剤による ピオロゲン基との結合を下記反応式に示す。

即ち導電性微粉末の表面は一般的に水酸基が存在していることが知られているが、この水酸基を利用してシランカツブリング剤との反応を行う。 この水酸基は導電性微粉末の酸処理などにより 更に増加することができ、反応数を増大することができる。

シランカツブリング剤としては、ハロゲン化ア

圧印加により発消色する官能基を有する例えばポリキンリルピオロゲンとポリスチレンスルホン酸から得られる高分子を予め透明表示電極上にコーティングする方法が提案されている。しかしながら発色する色彩として比較的限られた種類であり、任窓な色に発色でき、しかも発消色による表示の繰返し安定性がよい新しい材料が要求されている。

この発明は従来のものの欠点を除去するためになっれたもので、高分子化スルホン酸とも不合う子化スルホン酸とはて得られるものと表面にピオロゲン基を結合した専盟性がある合有物を用いることにより種々の色調を対するの合有物を有するエレクトロクロミック材料を得ることを目的とするものである。

ての発明に用いる導電性微粉末としては酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化チタンなど、およびこれらを熱処理、異元素との混合、表面処理により導能性としたものがある。-

これらの導配性微粉末安面にピオロゲン基を結

ルキル基を有するクロロシランまたはメトキシシラン、エトキシシランなどを用いることができる。例えば、8-プロモブロピルトリクロロシラン・8-クロロブロピルトリクロロシラン・8-クロロブロピルトリクロロシリル)-2-(P・m-クロロシリル)-2-(P・m-クロロシリル)-2-(アーカーのロメチルフェニル)-エタン・1-(ア・m-クロロメチルフェニル)-エタン・トリエニル)-エタンをではない。

このようなシランカツブリング剤で設面処理された専配性微粉末とΝーモノ 置換 4 ・ 4′ービピリジンとの反応でビオロゲン基の結合 した専電性微粉末(I)が得られる。また別の方法で、 4・ 4′ービピリジンとα・w-ジハロゲン化 アルキルとの反応で導電性微粉末の設面にビオロゲン基が重合した構造の(I)が得られる。

この発明に用いる高分子化ピオロ ゲンとしては

例えばポリキシリルとはポリスを かっと はれい ののかの はばれ があるが、 これは はれない ののかの ない ない かっと はない かっと はない かっと はない かっと でいまれる では が 用いられる。

この発明のエレクトロクロミツク材料は例えば 下記の方法により得られる即ち、高分子化ピオロゲンと高分子化スルホン酸との高分子イオンコンプレツクスの溶液に上記ピオロゲン基が結合した 専戦性微粉末を混合して透明表示電極上に塗布して で図と同様な構成のECDセルを作成する。この ように透明表示電極上に塗布した材料は、溶媒を 乾燥除去後は一般の有機溶剤や水には不溶性とな り強固な膜を形成する。

ンにおいて、ビビリジニウム基に結合した炭素鎖の種類により表示色を選択できる。例えば炭素数が8のアルキル基を用いると赤紫色であり、炭素数が4以上多くなるに従い青色になる。またシアノ基やスルホン基などの電子吸引性基のついたフェニルを用いとと緑色になる。

このように表示した状態から、表示極を正とする 電圧印加または表示極と対向電極を短絡するこ とによりすみやかに消色して元の状態に戻る。

以下この発明を実施例により説明するが、この 発明はこれに限定されるものではない。

## 実施例1

導電性酸化スズ 50g を酸処理したのち十分乾燥し、これとプロモプロピルトリクロロシラン 15g をベンゼン中で加熱攪拌した。 沪別・ 洗浄後、 Nーモノプロピルー 4 ・ 4′ービピリジニウムプロマイド 10g とともにジメチルホルムアミド中 70 ℃で加熱攪拌した。

このように処理した専属性粉末 5 g と高分子化 ピオロゲンとポネスチレンスルホン酸との高分子 セル内に充填する配解質溶液としては、水またはジメチルホルムアミド・アセトニトリル・プロピレンカーボネートなどの有機溶剤・あるいは水と有総溶剤との混合溶剤に 0.01~5 モル/ 8 の設度で支持配解質を溶解して用いる。 支持電解質の低としては、塩化リチウム・塩化カリウム・吸吸の低としては、塩化リチウム・塩化カリウム・吸吸の筋 1 鉄・ 過塩素酸 リチウム・ 孤酸節 1 鉄・ 過塩素酸 カリウム・ 酢酸カリウム・ が カリウム・リン酸カリウム・酢酸カリウム などが 用いられる。

このように構成したECD素子は最初発消色材料が無色であり、導電性微粉末の白色または淡荫色である。これに近明表示電極側を負として対向電極との間に1~2Vの配圧を印加するとこれが得られる。表示される色調は用いる高分子化ビオロゲンの種類により異なる。とくに高分子化ビオロゲンや導電性微粉末の表面に結合したビオロゲンや導電性微粉素の表面に結合したビオロゲ

イオンコンプレツクス 1 g をジオキサン 10mg ・水 1mg ・ 漁塩酸 10 mg に溶解 ・ 混練 し、透明安示 電極上に塗布した。 これを用いて E C D セルを構成、硫酸ナトリウムの 0.8 mol/l 水溶液を注入して E C D 紫子を作成した。

透明表示 短極を負として対向 四極 との間に 1.0 V の 電圧を印加すると、 選元反応を起していることを示す 電流が 観測され、 同時に 育敷 色の コントラストのよい 表示が 得られた。 この反射 率変化は未処理の 導電性酸化スズを用いたときは 70% であったのに対して 78% に送した。 逆方向の 電圧印加によりすみやかに元の白色に 戻り、 この 発色 一消色の 繰返しは 安定して行われた。

## 実施例2

酸化チタンの設面に酸化スズをコーテイングした形の二層構造の遊覧性微粉末 50g と ブロモブロピルトリクロロシラン 1.5g をベンゼン中で加熱投料した。 沪過・洗浄後、 4・4′- ピピリジン 8.12 g ・テトラメチレンブロマイド 4.82 g を加えジメチルホルムアミ を納で加熱発拌した。

このように処理した専配性粉末 5 g と高分子化ビオロゲンとポリスチレンスルホン酸との高分子イオンコンプレツクス 1 g をジオキサン 10 me ・水 1 me ・ 逸塩酸 10 me に溶解・逸練し、透明安示 配極上に塗布した。これを用いて E C D セルを構成し、硫酸ナトリウムの 0.8 mo ℓ/ℓ 水溶液を注入して E C D 紫子を作成した。

透明表示電極を負として対向電極との間に 1.0 V の低圧を印加すると、赤紫色のコントラストのよい表示が得られた。この反射率変化は未処理の導
低性微粉末を用いたときは 65 % であつたのに対
して 75 % に達した。逆方向の電圧印加によりす
みやかに元の白色に戻り、この発色-消色の繰返しは安定して行われた。

以上説明したとうり、この発明は勘分子化スルホン酸と高分子化ビオロゲン誘導体とを水溶液で反応させて得られるものと表面にビオロゲン基を結合した導電性粉末の含有物を用いることにより個々の色調を有する鮮明な表示、より安定な繰返し表示特性お客が高速応答性を有するエレクトロ

άĎ

クロミツク材料を得ることが可能となつた。 4. 図面の簡単な説明

図面は一般的なECD菜子の構成図である。 図において、(1)はガラス基板、(2)は透明表示電 極、(3)はエレクトロクロミツク材料層、(4)は電解 質溶液、(5)はスペーサ、(0)は対向電磁である。

代理人 大 岩 增 雄

W

